

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-275241
(43)Date of publication of application : 05.12.1986

(51)Int.Cl. C07C 57/04
B01J 23/40
C07C 51/347

(21)Application number : 60-113963 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 29.05.1985 (72)Inventor : KATO MASAAKI
UNO TETSUYA
KOBAYASHI MASAO
OSUGA NAOTO

(54) PRODUCTION OF DEUTERATED ACRYLIC ACID OR METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound economically and readily without requiring a deuterated raw material, e.g. heavy water, in a small few reaction steps, by exchanging hydrogen atoms in acrylic acid or methacrylic acid directly with deuteriums in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: Hydrogen atoms in acrylic acid or methacrylic acid are exchanged with deuteriums, as necessary, in a solvent, e.g. dimethylacetamide or dimethylformamide, in the presence of a catalyst of give the titled compound. The reaction temperature is room temperature W300° C, preferably 60W200° C, and the reaction time is normally 20minW100hr. The reaction may be carried out in either one of the vapor phase and liquid phase under pressure. A polymerization inhibitor, e.g. phenothiazine or hydroquinone, may be added in order to suppress the polymerization reaction, or a small volume of oxygen may coexist in the reaction solution to suppress the polymerization. A compound containing palladium, ruthenium, iridium and/or platinum is used as the catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報 (A)

昭61-275241

⑲ Int.Cl.⁴C 07 C 57/04
B 01 J 23/40
C 07 C 51/347

識別記号

庁内整理番号

⑳ 公開 昭和61年(1986)12月5日

6670-4H
7059-4G
8318-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

㉑ 発明の名称 重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法

㉒ 特願 昭60-113963

㉓ 出願 昭60(1985)5月29日

㉔ 発明者 加藤 正明	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
㉔ 発明者 宇野 哲也	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
㉔ 発明者 小林 雅夫	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
㉔ 発明者 大須賀 直人	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
㉕ 出願人 三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号
㉖ 代理人 弁理士 小林 正雄	

明細書

発明の名称

重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法

特許請求の範囲

- 触媒の存在下にアクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換することを特徴とする、重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法。
- 触媒としてバラジウム、ルテニウム、イリジウム及び/又は白金を含む化合物を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、重水素化メタクリル酸を製造する方法

としては、重水素化アセトンシアヒドリンを経由して重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法がジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス 6,2 卷 9,5 頁 (1962年)に提案されている。またこの中間生成物である重水素化メタクリルアミドを加水分解する方法、すなわち重水素化アセトンと青酸より重水素化アセトンシアヒドリンを製造し、これを硫酸で処理して生成するメタクリルアミドの硫酸塩を重水で加水分解して重水素化メタクリル酸を製造する方法も知られている。しかしこれらの方法は重水素化アセトン及び重水など重水素化した原料を使用し、多くの反応工程を必要とするため、経済上充分なものとはいせず、より工程の少ない改良法が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは重水素化メタクリル酸の合理的な製造法について鋭意研究した結果、メタクリル酸中の水素を直接重水素交換する新規な製造法を見い出し、本発明を完成した。

本発明は、触媒の存在下にアクリル酸又はメタクリル酸の水素を直接重水素交換することを特徴とする、重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法である。

アクリル酸又はメタクリル酸の水素を直接重水素交換するための重水素源としては、重水又は重水及び重水素ガスの混合物を用いることができる。アクリル酸又はメタクリル酸に対して少なくとも化学量論以上の重水素が反応系に存在することが必要である。

触媒としてはパラジウム、ルテニウム、イリジウム及び/又は白金を含む化合物例えばヘキサクロロイリジウム酸、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、臭化白金酸カリウム、ベンタクロロルテニウム酸カリウム、硝酸パラジウム、ヘキサヒドロキソ白金酸カリウムなどが好ましい。これらの2種以上の混合物を用いることもできる。これらの化合物は、必要に応じて適当な担体、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、珪藻土、活性炭などに

はガスクロマトグラフ及び質量分析装置によつた。重水素化率及び転化率は以下のように定義される。

$$\text{重水素化率} = \frac{\text{生成した重水素化アクリル酸又はメタクリル酸の重水素原子数}}{\text{重水素化すべきアクリル酸又はメタクリル酸の水素原子数}} \times 100$$

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したアクリル酸又はメタクリル酸のモル数}}{\text{仕込みアクリル酸又はメタクリル酸のモル数}} \times 100$$

実施例 1

メタクリル酸 8.6 部、重水 4.0 部、ヘキサクロロイリジウム酸 0.3 部及び重合防止剤として微量のハイドロキノンを小型オートクレーブに入れ、攪拌下、110℃で24時間反応させた。冷却後、反応生成物を分析したところ、転化率100%で重水素化率26%の重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例 2

ヘキサクロロイリジウム酸 0.3 部をテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.5

担持させて用いることができる。

反応は気相、液相のいずれでもよく、また加圧下で行うこともできる。重合反応を抑制するため、適当な重合防止剤例えばフェノチアジン、ハイドロキノン等を必要に応じて添加することができる。また、反応液中に少量の酸素を共存させることによって重合を抑制することもできる。

本発明を実施する際しては、アクリル酸又はメタクリル酸を重水素源例えば重水と反応させ、アクリル酸又はメタクリル酸の水素を直接重水素交換する。

本反応は、必要に応じ、反応温度で安定な溶媒例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の存在下に行われる。本反応は室温ないし300℃で行われるが、反応速度、副反応及び重合の抑制の面から60～200℃で行うことが好ましい。反応時間は通常20分ないし100時間である。

下記実施例中の部は重量部を意味する。分析

8部に替え、その他は実施例1と同様にして反応させた。その結果、転化率100%で重水素化率84%の重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例 3

アクリル酸 7.2 部、重水 4.0 部、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム 1.4 部、ジメチルアセトアミド 2.2 部及び微量のハイドロキノンを冷却器付のフラスコに入れ、攪拌しながら90℃で60時間反応させた。その結果、転化率79%で重水素化率25%の重水素化アクリル酸が得られた。

実施例 4～8

触媒として臭化白金酸カリウム 0.38 部(実施例4)、ベンタクロロルテニウム酸カリウム 0.2 部(実施例5)、硝酸パラジウム 0.23 部(実施例6)、ヘキサヒドロキソ白金酸カリウム 0.2 部(実施例7)又はパラジウム及びルテニウムを活性炭粉末に各1%担持した触媒 2 部(実施例8)を用い、反応温度及び時間を下記表のように変更し、その他は実施例1と同様に。

して反応させた。

その結果を次表に示す。

実施例	触媒	反応温度 (°C)	時間	転化率 (%)	重水素化率 (%)
4	臭化白金酸カリウム	100	24	70	37
5	ベンタクロロルチニウム 酸カリウム	100	24	82	34
6	硝酸パラジウム	110	24	76	22
7	ヘキサヒドロキソ 白金酸カリウム	110	24	99	40
8	パラジウム・ルチニウム ・活性炭	90	40	55	25

出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 小林正雄